

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年7月31日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/062330 A1(51) 国際特許分類⁷: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00604

(22) 国際出願日: 2003年1月23日 (23.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-17016	2002年1月25日 (25.01.2002)	JP
特願2002-17066	2002年1月25日 (25.01.2002)	JP
特願2002-17333	2002年1月25日 (25.01.2002)	JP
特願2002-32843	2002年2月8日 (08.02.2002)	JP
特願2002-34363	2002年2月12日 (12.02.2002)	JP
特願2002-35277	2002年2月13日 (13.02.2002)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼210番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 敏樹

(TAGUCHI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小川 学 (OGAWA, Manabu) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小澤 孝 (OZAWA, Takashi) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK FOR INKJET RECORDING, INK SET FOR INKJET RECORDING AND INKJET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法

(57) Abstract: It is intended to provide a magenta ink for inkjet recording having an excellent weatherability. In addition, it is intended to provide a magenta ink for inkjet recording which desirably has a color hue established as a magenta ink and a high discharge stability and is free from any problems in waterproofness and printing qualities. An ink for inkjet printing wherein a magenta dye selected from among azo dyes is dissolved or dispersed in an aqueous medium, characterized in that the magenta dye has an absorption peak in the spectral region of from 500 to 580 nm and an oxidation potential nobler than 1.0V (vsSCE). In particular, the above objects can be achieved by the ink for inkjet printing as described above wherein the azo dye has a specific structure having a 5-membered heterocycle and a 4-amino-6-membered heterocycle attached to the azo group.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明の目的は、耐候性に優れたインクジェット記録用マゼンタインクを提供することである。本発明は、望ましくは上記に加えてマゼンタインクとしての色相が確保され、吐出安定性が高く、かつ耐水性や画質面での欠点がないインクジェット記録用マゼンタインクを提供することを付加的な目的としている。

本発明は、水性媒体中にアゾ染料から選択されるマゼンタ染料を溶解または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該マゼンタ染料が該水性媒体中において500～580nmの分光領域に吸収極大を有し、かつ1.0V (vs SCE) よりも貴の酸化電位を有する染料であることを特徴とするインクジェット記録用インクであり、とくにアゾ染料が5員複素環と4-アミノ-6員複素環がアゾ基に結合した特定構造を有する上記インクジェット記録用インクによって発明の目的が達成される。

明細書

インクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法

技術分野

本発明は、インクジェット記録用インク及びそれを用いる記録方法に関するものであり、とくに記録画像の保存性が優れ、色相や色濃度などの画像品質が高く、インクの吐出安定性にも優れたインクジェット記録用マゼンタインクに関する。

背景技術

近年、コンピュータの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字・描画するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

これらのインクのうち、水性インクは、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点を鼎立させ得る可能性の点では油性インクや固体（溶融型）インクよりは比較的優れているので、現用インクジェット記録用インクの主流となっている。

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤（インク媒体）に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、上記の諸要件を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、色相が優れていることと堅牢であることとは多くの場合に相反することであり、マゼンタインク用の色材には、上記した諸要件を満たすものが得にくく、とりわけ良好なマゼンタ色相と酸化性雰囲気能耐える光堅牢性を両立させた色素を見出すことは困難が伴う。

したがって、既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に

使用されているにも係らず、未だに上記した全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。

カラーインデックス (C.I.) 番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

堅牢性を向上させる染料として下記の特許文献 1 に記載の芳香族アミンと 5 員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエローおよびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。

下記の特許文献 2 および特許文献 3 には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。

これらの問題を解決する手段として、下記の特許文献 4 に記載の改良されたマゼンタ色素とそれを用いたインク組成物が提案されている。また、さらに色相や光堅牢性を改良するためにピラゾリルアニリンアゾ色素を用いたインクジェット記録用インクについて記載されている (下記の特許文献 5)。しかしながらこれらのインクジェット記録用インクでは、色再現性、出力画像の堅牢性のいずれも不十分であった。

さらに、写真画質用のインクジェット専用光沢紙に記録し、室内に貼っておいた場合の画像の保存性が著しく悪い場合があることが判明した。本発明者はこの現象を、オゾン等、何らかの空気中の酸化性ガスによるものと推定している。また、ガラス製の額に入れる等の処置により空気の流れを遮断すると起こりにくくはなるもののそれでは使用条件が制約されてしまう。

この現象は、写真画質用のインクジェット専用光沢紙において特に顕著であり、写真画質が重要な特徴のひとつとなっている現在のインクジェット記録方式にとって大きな問題であった。

[先行技術の特許文献の一覧表]

[特許文献 1]

特開昭 55-161856 号公報

〔特許文献2〕

特開昭61-36362号公報

〔特許文献3〕

特開平2-212566号公報

〔特許文献4〕

特表平11-504958号公報

〔特許文献5〕

特願2000-80733公報

本発明の目的は、前記従来技術の項で述べたインクジェット記録用インクが抱えている問題点を解決することであり、具体的には、耐候性に優れたインクジェット記録用マゼンタインクを提供することである。本発明は、望ましくは上記に加えてマゼンタインクとしての色相が確保され、吐出安定性が高く、かつ耐水性や画質面での欠点がないインクジェット記録用マゼンタインクを提供することを付加的な目的としている。

発明の開示

本発明の課題は、下記(1)～(13)に記載のインクジェット記録用インク、とくに(1)～(6)に記載の染料を含有するインクジェット記録用インクによって達成された。これらのインクジェット記録用インクは、下記(14)及び(15)の方法で製造することができる。また、これらのインクジェット記録用インクは、下記(16)～(19)に記載した画像記録材料の受像層に画像記録が行なわれることによって発明の効果が発揮される。

(1) 水性媒体中にアゾ染料から選択されるマゼンタ染料を溶解または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該マゼンタ染料が該水性媒体中において500～580nmの分光領域に吸収極大を有し、かつ1.0V(vs SCE)よりも貴の酸化電位を有する染料であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

(2) 前記アゾ染料が、一般式(複素環A)-N=N-(複素環B)で表される発色団を有することを特徴とする上記(1)に記載のインクジェット記録用インク。

ただし、上記一般式中の複素環Aと複素環Bは同一の構造であってもよい。

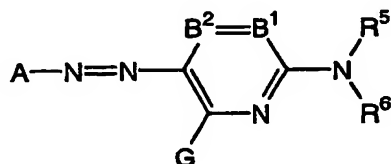
(3) 前記アゾ染料のアゾ基が、少なくともその一方に芳香族含窒素 6 員複素環をカップリング成分として直結させたアゾ染料であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のインクジェット記録用インク。

(4) 前記アゾ染料が、芳香族環アミノ基または複素環アミノ基含有構造を助色団として有するアゾ染料であることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(5) 前記アゾ染料が、立体構造を有するアゾ染料であることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(6) 前記アゾ染料が、下記一般式 (1) で表される染料であることを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (1)



一般式 (1) において、A は 5 員複素環基を表す。

B¹ および B² は各々 =CR¹-、-CR²= を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が =CR¹- または -CR²= を表す。R⁵ および R⁶ は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

G、R¹ および R² は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボギシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環

スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R^1 と R^5 、あるいは R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成しても良い。

(7) 記録画像の対オゾン褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hr}^{-1}]$ 以下であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(8) インクの粘度が25℃において1～20 mPa・secの範囲にあることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(9) インクの静的表面張力が25℃において25～50 mN/mの範囲にあることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(10) インクの伝導度が0.01～10 S/mの範囲にあることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(11) 25℃に対する10℃のインクの粘度及び表面張力の変化率がそれぞれ250%以下及び130%以下であることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(12) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料に対する明視距離での目視検知可能のにじみがないことを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(13) ゼラチン含有硬化層を画像記録層とする受像材料に対する明視距離での目視検知可能のにじみがないことを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(14) 上記(1)～(13)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクインクの製造において、上記(1)～(6)のいずれかに記載のアゾ染料を超音波攪拌によって水性媒体中に溶解又は分散させる工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

(15) 上記(1)～(13)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクインクの製造において、上記(1)～(6)のいずれかに記載のアゾ染料を溶解又は分散させた水性媒体を、有効径が1 μm以下のフィルターを用いて濾過し、続いて脱泡する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

(16) 上記(1)～(13)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

(17) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に、上記(1)～(13)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像を記録することを特徴とする上記(16)に記載のインクジェット記録方法。

(18) 受像層が、白色無機顔料粒子と、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、でんぷん、カチオン化でんぷん、ゼラチン、カルボキシアルキルセルロース、カゼイン及びポリビニルピロリドンから選ばれる少なくとも1種の水性バインダーとを含有する受像層であることを特徴とする上記(17)に記載のインクジェット記録方法。

(19) 受像層が、さらにポリ塩化アルミニウム、クロム化合物及びアゾ染料媒染性基含有ポリマーから選択される媒染剤を含んでいることを特徴とする上記(18)に記載のインクジェット記録方法。

図面の簡単な説明

図1は、インクセット101（実施例6参照）のライトマゼンタインク及びマゼンタインクについての粘度の温度依存性を示す図である。

図2は、インクセット101（実施例6参照）のライトマゼンタインク及びマゼンタインクについての表面張力の温度依存性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的実施形態について詳細に説明する。

インクジェット記録用インクが耐候性に優れ、色相が確保され、かつ吐出安定性が高く、耐水性や画質面での欠点がないという本発明の目的としている特性を具備するには、マゼンタインクとしては下記の(1)～(6)に記載の特性を持つ染料によって画像記録が行なわれる。したがって、マゼンタ染料についてのこれらの特性について説明する。

本発明のインクジェット記録用インクに用いるマゼンタインクは、水性媒体中にアゾ染料から選択されるマゼンタ染料を溶解または分散されており、該水性媒体中において500～580nmの分光領域に吸収極大を有し、かつ1.0V（vs SCE）よりも貴の酸化電位を有する染料であることを基本的特徴としている。

このアゾ染料の好ましい染料の構造上の特徴の第一は、一般式（複素環A）-N=N-（複素環B）で表される発色団を有する染料であることである。この場合、複素環Aと複素環Bは同一の構造であってもよい。複素環A及び複素環Bは、具体的には5員環、または6員環の複素環で、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピリドン、ピラジン、ピリミジン、ピリジンから選ばれた複素環である。具体的には特願2000-15853、特願2001-15614、特開平2002-309116号公報、特願2001-195014などに記載されている。

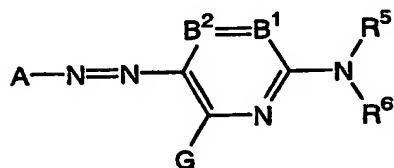
さらに、前記アゾ染料の好ましい構造上の特徴の第2は、アゾ基が、少なくともその一方に芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として直結させたアゾ染料であることで、その具体例は2001-110457に記載されている。

構造上の好ましい特徴の第三は、助色団が芳香族環アミノ基または複素環アミノ基の構造を有することであり、具体的にはアニリノ基、ヘテリルアミノ基である。

好ましい構造上の特徴の第四は立体構造を有することである。具体的には特願2002-12015に記載されている。

上記したアゾ染料の好ましい構造上の特徴の中でも、本発明のもくてきを達する上で最も好ましいのは、下記一般式（1）で表される染料である。

一般式（1）



一般式（1）において、Aは5員複素環基を表す。

B¹ および B² は各々 =CR¹ -、-CR²= を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が =CR¹ - または -CR²= を表す。R⁵ および R⁶ は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

G、R¹ および R² は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキ

シカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R^1 と R^5 、あるいは R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成しても良い。

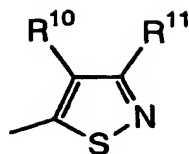
一般式(1)の染料について更に詳細に説明する。

一般式(1)において、Aは5員複素環基を表すが、複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

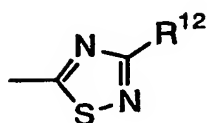
一般式(a)



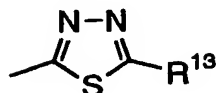
(b)



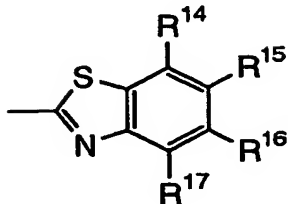
(c)



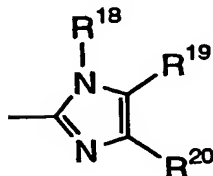
(d)



(e)



(f)



上記一般式 (a) から (f) において、R⁷ から R²⁰ は一般式 (1) における G、R¹、R² と同じ置換基を表す。

一般式 (a) から (f) のうち、好ましいのは一般式 (a)、(b) で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (a) で表されるピラゾール環である。

一般式 (1) において、B¹ および B² は各々 =CR¹— および —CR²= を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が =CR¹— または —CR²= を表すが、各々 =CR¹—、—CR²= を表すものがより好ましい。

R⁵ および R⁶ は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R⁵、R⁶ は好ましくは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げる事ができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。ただし、R⁵ および R⁶ が同時に水素原子であること

はない。

G、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

Gとしては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アミノ基（好ましくは、アニリノ基）、アシルアミノ基が最も好ましい。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R^1 、 R^2 として好ましいものは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R^1 と R^5 、あるいは R^5 と R^6 が結合して 5～6 員環を形成しても良い。

A が置換基を有する場合、または R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 または G の置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 G、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げる事ができる。

本発明の染料が水溶性染料である場合には、A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、G 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および

4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

本明細書において使用される用語（置換基）について説明する。これら用語は一般式（1）及び後述の一般式（1a）における異なる符号間であっても共通である。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。本明細書で、「置換アルキル基」等に用いる「置換」とは、「アルキル基」等に存在する水素原子が上記G、R¹、R²で挙げた置換基等で置換されていることを示す。

脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、トール基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基が含まれる。

複素環基には、置換複素環基が含まれる。複素環基は、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の

例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

カルバモイル基には、置換カルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

アルコキシカルボニル基には、置換アルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

アリールオキシカルボニル基には、置換アリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

複素環オキシカルボニル基には、置換複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

アシル基には、置換アシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

アルコキシ基には、置換アルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

アリールオキシ基には、置換アリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

複素環オキシ基には、置換複素環オキシ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

アシルオキシ基には、置換アシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

カルバモイルオキシ基には、置換カルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換アルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換アリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

アミノ基には、置換アミノ基が含まれる。該置換基としてはアルキル基、アリール基または複素環基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基には、置換アルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換アリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールア

ミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換複素環アミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

アシルアミノ基には、置換アシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

ウレイド基には、置換ウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

スルファモイルアミノ基には、置換スルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換アリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換アルキルスルホニルアミノ基及び置換アリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。

前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

複素環スルホニルアミノ基には、置換複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1~12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チエニルスルホニルアミノ基、3-ピリジルスルホニルアミノ基が含まれる。

アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基には、置換アルキルチオ基、置換アリールチオ基及び置換複素環チオ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基には、置換アルキルスルホニル基および置換アリールスルホニル基が含まれる。アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげる事ができる。

複素環スルホニル基には、置換複素環スルホニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1~20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チエニルスルホニル基、3-ピリジルスルホニル基が含まれる。

アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基には、置換アルキルスルフィニル基および置換アリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

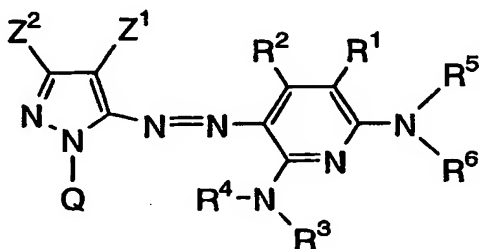
複素環スルフィニル基には、置換複素環スルフィニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルフィニル基とし

ては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジルスルフィニル基が含まれる。

スルファモイル基には、置換スルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

一般式（1）の中でも、特に好ましい構造は、下記一般式（1a）で表されるものである。

一般式（1a）



式中、R¹、R²、R⁵およびR⁶は一般式（1）と同義である。

R³ および R⁴ は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

Z¹はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z¹は σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基、炭素数1～20のカルバモイル基及び炭素数1～20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

Z^2 は水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。 Z^2 は好ましくは脂肪族基であり、更に好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。

Qは水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

一般式(1a)で説明した各置換基の水素原子は置換されていても良い。該置換基としては、一般式(1)で説明した置換基、G、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1a)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基）を例として挙げることができる。

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、*n*-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げることができる。

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N,N*-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、およびヘテロ環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンゾイミダゾリル）を挙げることができる。

σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

前記一般式(1)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R^5 および R^6 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 および R^6 が共に水素原子であることは無い。

Gとして好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

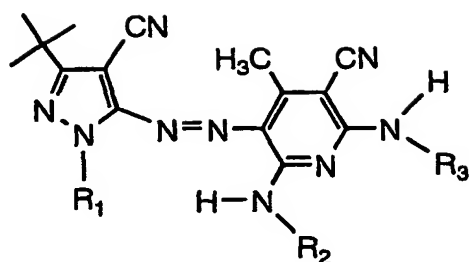
Aのうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チア

ジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

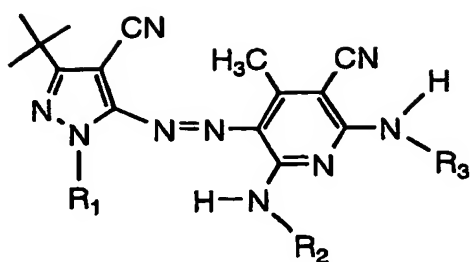
B¹ および B² がそれぞれ =CR¹−、−CR²= であり、R¹、R² は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

尚、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

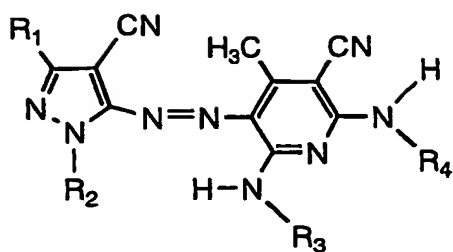
前記一般式(1)で表されるアゾ染料の具体例を以下(表1)～(表13)に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。



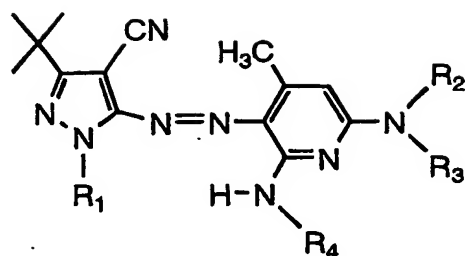
染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			



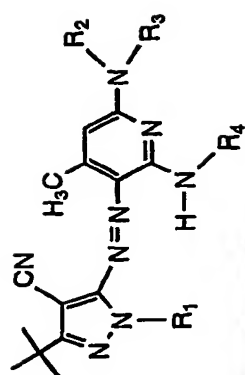
染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				
a-16				
a-17				

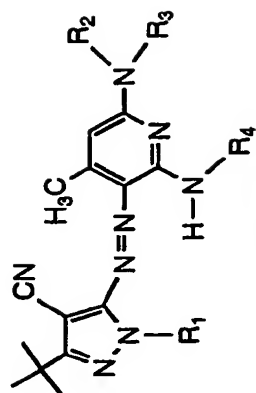


染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-18				
a-19		-SO ₂ CH ₃		
a-20		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-21		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)
a-22		H		
a-23		H		
a-24		H		
a-25				

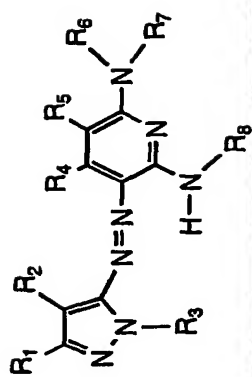


染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-26				
a-27				
a-28				
a-29				
a-30				
a-31				

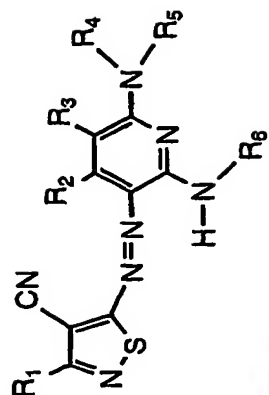
染料				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-32				
a-33				
a-34				
a-35				



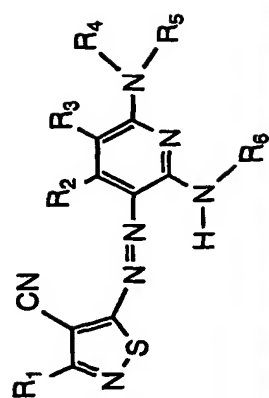
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-36				
a-37				
a-38				
a-39				
a-40				



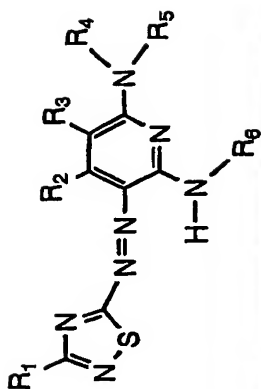
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-41		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-42		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (t)	COOH ₃
a-43		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
a-44		CN		H	H			SO ₂ CH ₃
a-45		Br		H	CONH ₂			
a-46		CN		CH ₃	H			



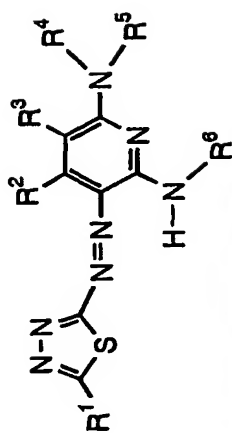
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		



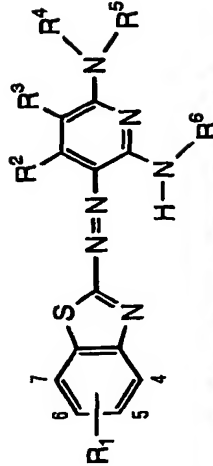
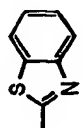
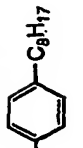
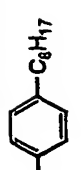
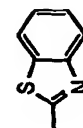
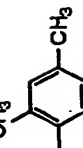
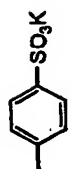
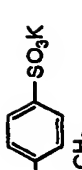
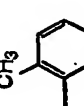
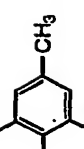
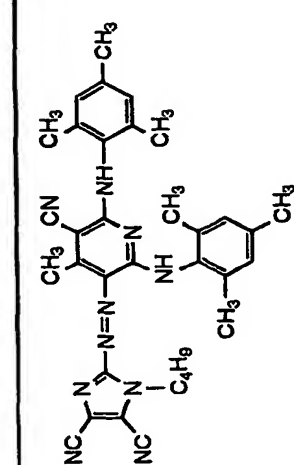
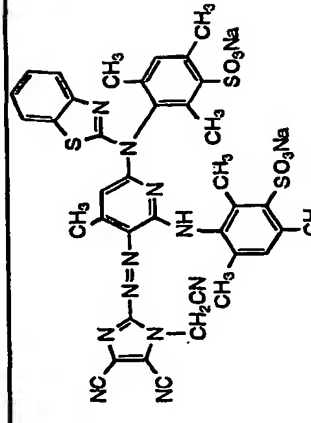
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	CH ₃	CH ₃	H			
b-7	CH ₃	CH ₃	H			
b-8	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3	-S-CH ₂ -SO ₃ K	CH ₃	H			
c-4	-CH ₃	CH ₃	H			
c-5		H	H			C ₈ H ₁₇ (t)



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			

染料						
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	H	H			
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-CH ₃	H	ON	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		
f-1						
f-2						

本発明のインクジェット記録用インク（本発明のインクともいう）は、前記アゾ染料の少なくとも 1 種を、水性媒体中に溶解または分散してなり、アゾ染料を好ま

しくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。また、その20℃における水への溶解度(又は安定状態での分散度)は、5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上である。

本発明に用いられる上記アゾ基を有するマゼンタ染料は、染料の酸化電位がインクの水性媒体において1.0 V vs SCEより貴、好ましくは1.1 V vs SCEより貴、特に好ましくは1.2 Vより貴である。電位を高める手段としては、前記した好ましい項zお芋要件カラの選択、すなわち、複素環A) -N=N- (複素環B) で表される発色団を有する型の染料構造の選択、アゾ基が、少なくともその一方に芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として直結させたアゾ染料の選択、芳香族環アミノ基または複素環アミノ基含有構造を助色団として有するアゾ染料の選択、さらにはアゾ染料の α 水素除去することである。とくに上記一般式(1)の染料が貴の電位を発現する。具体的には特願2001-254878に記載されている。

ここでいう酸化電位の測定法としては、染料を溶解した水溶液もしくは水混合溶媒系において参照電極としてSCE(標準飽和カロメル電極)を基準とする測定法で、作用極としてグラファイト電極又は白金電極を使用した直流ポーラログラフィー、滴下水銀電極によるポーラログラフィー、サイクリックボルタンメトリー法(CV)、回転リングディスク電極法、櫛形電極法等、種々の測定法が利用可能である。酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶解し、上記測定法を用いてSCE(標準飽和カロメル電極)に対する値として測定する。また用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年 技報堂出版社刊) 101～118ページに記載がある。

酸化電位の値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばヒドロキノン)を用いて校正することにより、測定された電位の値の再現性を保証することができ、かつ上記いずれの電位測定手段でも同じ測定値を得ることができる。

酸化電位が1.0 V vs SCEより貴のアゾ染料は、別の耐酸化性基準は、オゾンガスに対する強制褪色速度定数であり、好ましいアゾ染料は、強制褪色速

度定数が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hr}^{-1}]$ 以下、好ましくは $3.0 \times 10^{-2} [\text{hr}^{-1}]$ 、より好ましくは $1.5 \times 10^{-2} [\text{hr}^{-1}]$ 以下であることがよい。

オゾンガスに対する強制褪色速度定数の測定は、当該インクのみを反射型受像媒体に印画して得られた画像の該インクの主分光吸収領域の色であってステータス A のフィルターを通して測定した反射濃度が $0.90 \sim 1.10$ の濃度の着色領域を初期濃度点として選択し、この初期濃度を開始濃度 (=100%) とする。この画像を 5mg/L のオゾン濃度を常時維持するオゾン褪色試験機を用いて褪色させ、その濃度が初期濃度の 80% となるまでの時間を測定し、この時間の逆数 $[\text{hour}^{-1}]$ を求め、褪色濃度と時間関係が一次反応の速度式に従うとの仮定のもとに、褪色反応速度定数とする。したがって、求められる褪色速度定数は当該インクによって印画された着色領域の褪色速度定数であるが、本明細書では、この値をインクの褪色速度定数として用いる。

試験用の印画パッチは、JISコード 2223 の黒四角記号を印字したパッチ、マクベスチャートの階段状カラーパッチ、そのほか測定面積が得られる任意の階段濃度パッチを用いることができる。

測定用に印画される反射画像（階段状カラーパッチ）の反射濃度は、国際規格 ISO 5-4（反射濃度の幾何条件）を満たした濃度計によりステータス A フィルターを透した測定光で求められた濃度である。

オゾンガスに対する強制褪色速度定数測定用の試験チャンバーには、内部のオゾンガス濃度を定常的に 5mg/L に維持可能なオゾン発生装置（例えば乾燥空気に交流電圧を印可する高圧放電方式）が設けられ、曝気温度は 25°C に調節される。

なお、この強制褪色速度定数は、光化学スモッグ、自動車排気、家具の塗装面や絨毯などからの有機蒸気、明室の額縁内の発生ガスなどの環境中の酸化性雰囲気による酸化の受け易さの指標であって、オゾンガスによってこれらの酸化性雰囲気を代表させた指標である。

次にマゼンタインクの色相について述べる。マゼンタ用インクとしては、 λ_{max} が $500 \sim 580\text{nm}$ であることが色相の点で優れており、さらに最大吸収波長の長波側と短波側の半値幅が小さい、すなわちシャープな吸収であることが好ましい。具体的には特開平 2002-309133 号公報に記載されている。また α 位にメチル基を導入することにより吸収のシャープ化を具現できる。

本発明のマゼンタインクには、上記した本発明に係る特定のアゾ染料のほかに、色調を整えるため等の目的で他の染料を添加することもできる。また、フルカラー

用インクセットを構成するために、本発明のマゼンタインクとともにシアンインク、イエローインク及びブラックインクを合わせて用いるが、それらもそれぞれの色素が用いられる。これらの併用することが出来る色素の例としては以下を挙げることが出来る。

イエロー色素としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン色素；例えばベンジリデン色素やモノメチンオキシノール色素等のようなメチン色素；例えばナフトキノン色素、アントラキノン色素等のようなキノン系色素などがあり、これ以外の色素種としてはキノフタロン色素、ニトロ・ニトロソ色素、アクリジン色素、アクリジノン色素等を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

マゼンタ色素としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン色素；例えばアリーリデン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、オキシノール色素のようなメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系色素、例えばジオキサジン色素等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

シアン色素としては、例えばインドアニリン色素、インドフェノール色素のようなアゾメチン色素；シアニン色素、オキシノール色素、メロシアニン色素のようなポリメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素；フタロシアニン色素；アントラキノン色素；例えば

カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ色素、インジゴ・チオインジゴ色素を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ色素などのブラック色素も使用することが出来る。

また、本発明で使用するアゾ染料を含む色素は実質的に水溶性又は水分散性のものである。具体的には20℃における色素の水への溶解度または分散度は2質量%以上であり、好ましくは5質量%以上である。

そのほかの水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C.I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C.I. ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C.I. アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

C.I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126

C.I. アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C.I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C.I. アシッドブラック7、24、29、48、52：1、172

C.I. リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55

C.I. リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34

C.I. リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42

C.I. リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38

C.I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C.I. ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46

C.I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C.I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40

C.I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C.I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

更に、本発明のマゼンタインクやこれとインクセットとして組み合わせられる他のインクには顔料も併用し得る。

本発明に用いられる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft、1993

年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げるができる。

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184)など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料(好ましい例としてはキサントレン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39)、ジオキサジン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 23、同37)、ジケトピロロピロール系顔料(例えばC. I. Pigment Red 254)、ペリレン顔料(例えばC. I. Pigment Violet 29)、アントラキノン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33)、チオインジゴ系(例えばC. I. Pigment Red 38、同88)が好ましく用いられる。

黄色顔料としては、アゾ顔料(好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17,

83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラバントロン顔料(例えばC. I. Pigment Yellow 24など)が好ましく用いられる。

黒顔料としては、無機顔料(好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト)やアニリンブラックを好ましいものとして挙げるができる。

この他、オレンジ顔料(C. I. Pigment Orange 13, 16など)や緑顔料(C. I. Pigment Green 7など)を使用してもよい。

本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど)を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹼の性質と応用(幸書房)
- ② 印刷インキ印刷(CMC出版 1984)
- ③ 最新顔料応用技術(CMC出版 1986)
- ④ 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- ⑤ 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記④の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記⑤の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げるができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本技術に使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01~10 μ の範囲であることが好ましく、0.05~1 μ であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986）に記載がある。

次に、本発明のインクジェット記録用インクが含有し得る界面活性剤について説明する。

本発明のインクジェット記録用インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

界面活性剤の含有量はインクに対して0.001～15質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量である。

本発明において、界面活性剤は、後述する色材の乳化分散を必用とする場合、及び表面張力調整剤として用いる場合にも使用するので、界面活性剤の更なる説明は、それぞれの項で加えることとする。

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に前記のアゾ染料と界面活性剤を溶解および／または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレン

グリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

前記アゾ染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1, 1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸又はホスホンのエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル酸(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2, 4-ジクロロベ

ンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び/またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、

同第4, 540, 657号、同第4, 684, 606号、同第4, 728, 599号、同第4, 745, 049号、同第4, 935, 321号、同第5, 013, 639号、欧州特許第276, 319A号、同第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01~3.0倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、*n*-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために

行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いるアゾ染料が水溶性で、添加剤が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

乳化分散するには、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場

合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗一著 高分子刊行会）」の119ページに記載がある。

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク $1\mu\text{l}$ 中で $5\mu\text{m}$ 以上の粒子を10個以下、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができる。

が、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE 2000(BEE INTERNATIONAL LTD.)があげられる。

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

本発明で得られたインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジ

エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特開昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体な

どがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VI IのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴事典」(日本防菌防黴学会事典編集委員会編)等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

本発明に使用されるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、25℃でのインクのpHが4～11に調整されていることが好ましい。pHが4未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニウムなどが挙げられる。また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

本発明のインクジェット記録用インクの製造方法は、前記一般式(1)で表される少なくとも1種の染料を、媒体中に溶解及び／又は分散してなるインクジェット

記録用インクの製造方法において、少なくとも超音波振動を加える工程によって効果的に安定化が図られて吐出安定性や色相が向上する。

本発明は、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の超音波エネルギーを予めインクの製造工程中に加えて気泡を除去しておくものである。

超音波振動は、通常、振動数 20 kHz 以上、好ましくは 40 kHz 以上、より好ましくは 50 kHz の超音波である。また超音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7\text{ J/m}^3$ 以上、好ましくは $5 \times 10^7\text{ J/m}^3$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^8\text{ J/m}^3$ 以上である。また、超音波振動の付与時間としては、通常、10分～1時間程度である。

超音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に超音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に超音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ超音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。

即ち、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

本発明においては、媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に超音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも超音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時またはその後に実施することが好ましい。

超音波振動を加える工程における、超音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

本発明において、媒体としては水もしくは水と水混和性有機溶剤との混合溶剤で

ある水性媒体が好ましい。

本発明に係るインク組成物を作製する際には、濾過により固形分であるゴミを除く工程がインクの安定性向上及び色相の向上のために重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、 $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、 $0.25\mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものを使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたジャケット型のフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりジャケットを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。

また、濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、本発明では脱泡工程を別途設ける。脱泡の方法としては、超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利用可能である。

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス100以下のスペースにおいてこの作業を行う。

本発明のインク粘度は、 25°C において $1\sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。更に好ましくは $2\sim 15\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、特に好ましくは $2\sim 10\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調整可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

粘度を調整するためのインク溶剤の添加量は、インクジェット記録用インクに対して $5\sim 70$ 質量%の範囲で用いられることが好ましく、 $10\sim 60$ 質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、インク溶剤は2種以上を併用することができる。

また、本発明において粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面

活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999 年) 第 9 章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98 増補)－材料の開発動向・展望調査－」(シーエムシー、1997 年) 162～174 頁に記載されている。

粘度の測定方法は、J I S の Z 8 8 0 3 に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器の B 型粘度計、E 型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式 VM-100A-L 型により 25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒(Pa・sec)であるが、通常はミリパスカル秒(mPa・sec)を用いる。

本発明で用いるインクジェット記録用インクは、25℃での静的表面張力が 25～50 mN/m であることが好ましい。さらに、25℃での静的表面張力が 30～40 mN/m であることが好ましい。インクの静的表面張力が 50 mN/m を超えると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生(例えば、シアンベタ上に黒文字を印字した場合などに、黒文字からヒモ状に滲みが発生することがある)などのように印字品質が著しく低下する。また、インクの静的表面張力が 25 mN/m に満たないと、吐出時にハード表面へのインクの付着等が生じ、印字不良となる場合がある。

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、垂直板法を静的表面張力測定法として用いる。垂直板法の原理を以下に示す。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊るすと、液面と板との接する部分に表面張力が下向きに働く。この表面張力は板を吊るしている上向きの力と釣り合わせることで測定することができる。

本発明で用いるインクの動的表面張力は、25℃において 25～50 mN/m であることが好ましく、30～40 mN/m であることがさらに好ましい。動的表面張力が 50 mN/m を超えると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生などのように印字品質が著しく低下する。また、25 mN/m に満たないと、吐出時にハード表面へのインクの付着等が生じ、印字不良となる場合がある。

動的表面張力測定方法としては、例えば「新実験化学講座、第 18 巻、界面とコロイド」[(株)丸善、p. 69～90 (1977)]に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法等が知られており、さらに、特開平 3-2064 号公報に記載されているような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以

下、その測定原理と方法を説明する。

界面活性剤を添加した溶液を攪拌して均一とし、溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート（気泡の生成速度）を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出できる。本発明における動的表面張力測定では、大小2本のプローブを用いて溶液中で気泡を生成させ、2本のプローブの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する。

静的表面張力および動的表面張力の調整は、表面張力調整剤を用いることにより行うことができ、上記範囲とすることが可能である。

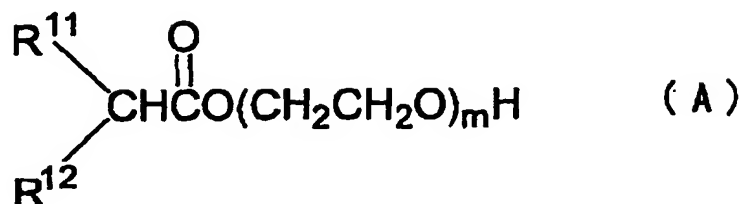
表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、石油スルホン酸塩など）、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、アセチレン系ジオール（例えば、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールなど）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンデシルエーテル、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物など）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。

また、N，N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157，636号の第(37)～(38)頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

インクからの析出や分離が起こりにくく、発泡性が少なくいことから、疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているアニオン性界面活性剤や疎水性部位の中央付近に親水性基を有するアニオン性またはノニオン性界面活性剤、疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているノニオン性界面活性剤が好ましい。

疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているノニオン性界面活性剤と

しては、例えば、式 (A) で表される化合物が挙げられる。

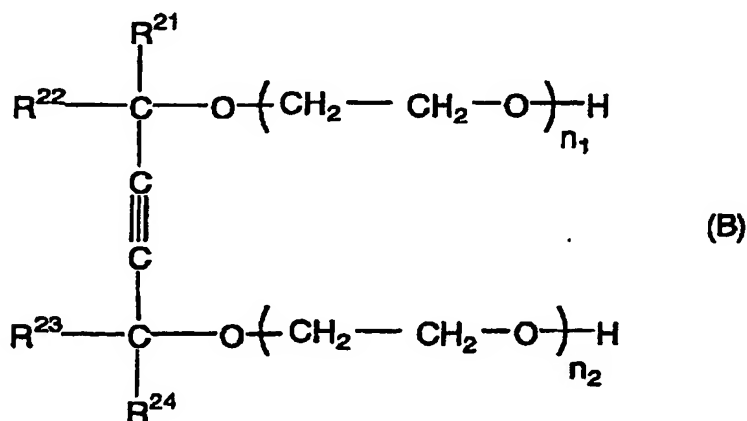


式 (A) 中、 R^{11} 、 R^{12} は各々炭素数 2～20 の飽和炭化水素であり、炭素数 4～13 の飽和炭化水素が好ましく、更に好ましくは R^{11} と R^{12} の炭素数の合計が 8～18 の範囲にあることである。 m は 2～40 であり、好ましくは 4～30 であり、更に好ましくは 4～20 である。

式 (A) で表される化合物は藤本武彦著 全訂版「新・界面活性剤入門」(1992 年) 107 頁等に記載の方法で得ることができる。

例えば、式 (A) で表されるノニオン性界面活性剤としては、例えば、2-ブチルオクタン酸のポリエチレンオキシドの片末端エステル、ウンデカン-6-オールのポリエチレンオキシド付加物などが挙げられる。

疎水性部位の中央付近に親水性基を有するノニオン性界面活性剤としては、式 (B) で表される化合物が好ましい。



式 (B) 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、炭素数 1～6、好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 n_1 と n_2 はそれらの和が 0～40、好ましくは 2～20 となる数である。

式 (B) で表されるノニオン性界面活性剤としては、例えば、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物 (SURFYNOL シリーズ (Air Products & Chemicals 社)) などが好ましく、中でも、分子量 200 以上 100

0以下のものが好ましく、分子量300以上900以下のものが更に好ましく、分子量400以上900以下のものが特に好ましい。

本発明のインクジェット記録用インクに界面活性剤を含有させ、表面張力等のインクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

この目的のための界面活性剤の含有量は、インクに対して0.001～15質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量である。

本発明のインクは、伝導度が0.01～10 S/mの範囲であるという特徴を有する。中でも好ましい範囲は伝導度が0.05～5 S/mの範囲である。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、後述される水性媒体の成分を選定することによっても伝導度を調整し得る。

本発明のインクは、25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率が、250%以下であり、かつ25℃の表面張力に対する10℃の表面張力の変化率が130%以下であることが特徴である。粘度の変化率が250%を超えるか、又は表面張力の変化率が130%を超えると、吐出安定性が著しく低下してしまう。さまざまな環境下でも安定な吐出性能を得るためには物性変動ができるだけ少ないことが非常に重要である。特に粘度、表面張力は厳密にコントロールされなければならない。

25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率は、好ましくは200%以下であり、

更に190%以下であることが好ましく、25℃表面張力に対する10℃の表面張力の変化率は、好ましくは125%以下であり、更に120%以下であることが好ましい。

本発明において、25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率、及び25℃の表面張力に対する10℃の表面張力の変化率を算出するには以下の式を用いる。

(数1)

$$\text{25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率(\%)} = \frac{\text{10℃の粘度}}{\text{25℃の粘度}} \times 100 (\%)$$

$$\text{25℃の表面張力に対する10℃の表面張力の変化率(\%)} = \frac{\text{10℃の表面張力}}{\text{25℃の表面張力}} \times 100 (\%)$$

本発明に係るマゼンタ染料を含有し、且つ上記した組成とインク物性を有するインクジェット記録用インクを用いた画像は、インクの滲みも低いレベルに抑制される。本発明の典型的な態様では、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料に対するにじみが明視距離での目視検知出来ないレベルにある。また、ゼラチン含有硬化層を画像記録層とする受像材料に対しても、明視距離での目視検知不能のにじみレベルである。特に高湿、高温のもとで保存された場合にも、本発明に係るマゼンタインクによる描画像は、優れた滲み耐性を有している。

滲みの原因は、染料の性質のほかに、インクの物性調整や濁き防止のために添加されている補助溶媒、例えばはグリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの含有量と種類、残留溶媒量、像構造、二次色（レッドとブルー）の重なり具合などの諸要因に係っている。インク処方において滲みを改良するには、占領の選択にほかに、補助溶媒量の減量、インクの表面張力の最適化（30～37mPa・s、好ましくは33～37mPa・s）が効果的である。

滲みの程度は受像紙により異なるが、本発明のインクは受像紙の種類を変えても滲まないことにも特徴がある。

インク処方設計により滲みを改良するためには染料の溶解度が低い溶剤を使用することが好ましい。本発明の染料の場合、例えばグリセリン、PFG（プロピレングリコールモノプロピルエーテル）を用いることが好ましい。滲みを改良するための別の方法としては媒染力を強化することであり、媒染のためのアンカー化合物を導入することである。具体的にはベタイン化合物を用いることにより媒染剤と染料の相互作用強化をすることである。

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

本発明のインクによって描画される記録紙及び記録フィルムについて説明する。本発明では、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等を用いることができる。

以下に本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体としては、これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 μ m、坪量は10～250 g/m²が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて本発明のインクを受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

支持体上に設けられる受像層について述べる。受像層は、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423、同10-157277、同10-217601、同11-348409、特開2001-138621、同2000-43401、同2000-211235、同2000-309157、同2001-96897、同2001-138627、特開平11-91242、同8-2087、同8-2090、同8-2091、同8-2093、同8-174992、同11-192777、特開2001-301314などに開示されたものを用いることができる。

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が滲み防止の点で好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、滲みのない優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアルルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドrazil化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等があげられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、

特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものがあげられる。

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例、フッ素油)および固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号に記載されている材料などを用いることが出来る。

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール

ン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

本発明のインクに適用されるインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

[実施例]

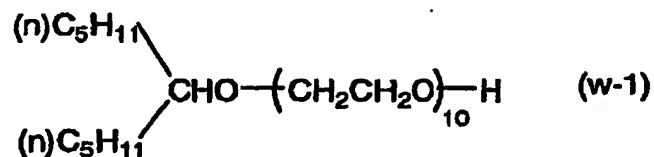
以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例1）

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/lにてpH=9に調製し、グリセリン、水にて粘度6mPa・secに微調節し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液（試料101LM）を調製した。

マゼンタ染料（a-36）	9.5 g/L
ジェチレングリコール	150 g/L
尿素	37 g/L

ジエチレングリコール	150 g/L
尿素	37 g/L
グリセリン	130 g/L
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130 g/L
2-ピロリドン	40 g/L
トリエタノールアミン	7 g/L
ベンゾトリアゾール	0.07 g/L
PROXEL XL2 (2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン)	5.0 g/L
界面活性剤 (w-1)	6.0 g/L

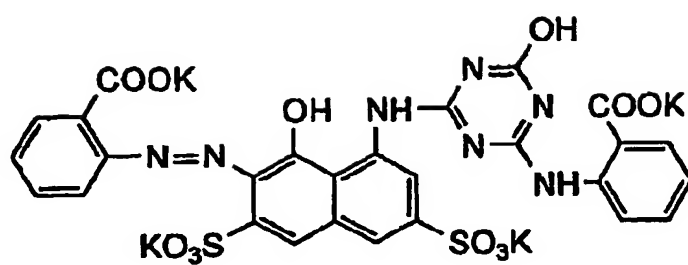


さらに染料種及び添加物を変更し、グリセリン量、水量で微調整し粘度を 6 mPa・sec に揃えた、マゼンタインク (試料 101M)、ライトシアンインク (試料 101LC)、シアンインク (試料 101C)、イエローインク (試料 101Y)、ブラックインク (試料 101BK) を調製し、表 14 に示すインクセット 101 を作成した。

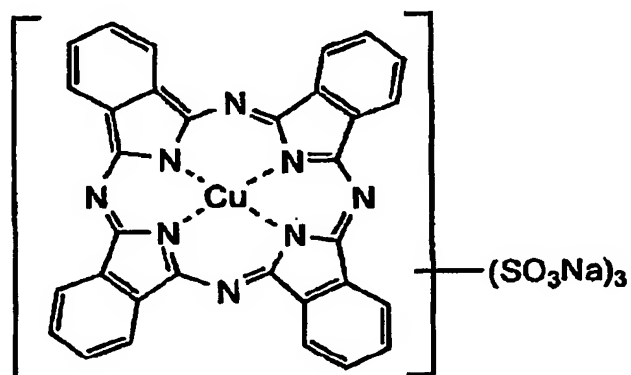
表 14 インクセット

	ライトシアン	シアン	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	ブラック
染料(g/l)	A-2 17.5	A-2 68.0	a-36 9.5	a-36 30.2	A-4 28.0	A-5 20.0 A-6 39.0 A-7 17.0 A-3 20.0
ジエチレングリコール(g/l)	164	107	150	110	160	20
尿素(g/l)	—	—	37	46	—	—
グリセリン(g/l)	123	110	130	160	150	120
トリエチレングリコールモノフタ レート(g/l)	119	127	130	140	130	—
ジエチレングリコールモノフタ レート(g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロリトール(g/l)	—	20	40	—	—	80
界面活性剤 (w-1)(g/l)	10	10	6	12	3	5
トリエタノールアミン(g/l)	6.5	10	7	7	1	18
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.07	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08
Proxel XL2 (g/l)	1.0	4.0	5.0	4.5	3	4
脱イオン水を加え、1リッターとする。						

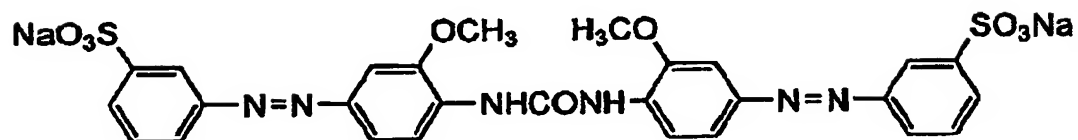
A-1



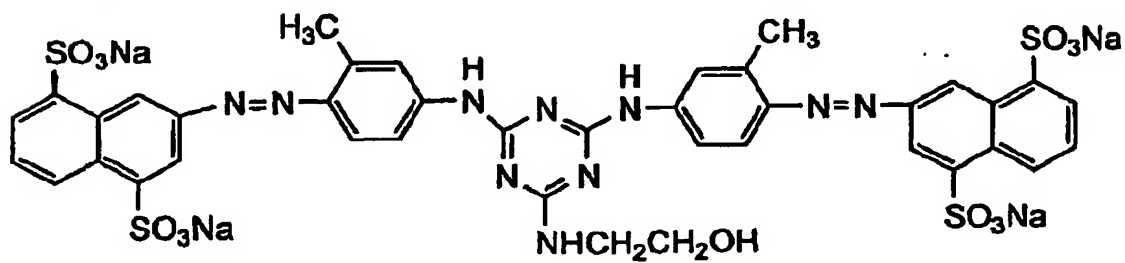
A-2



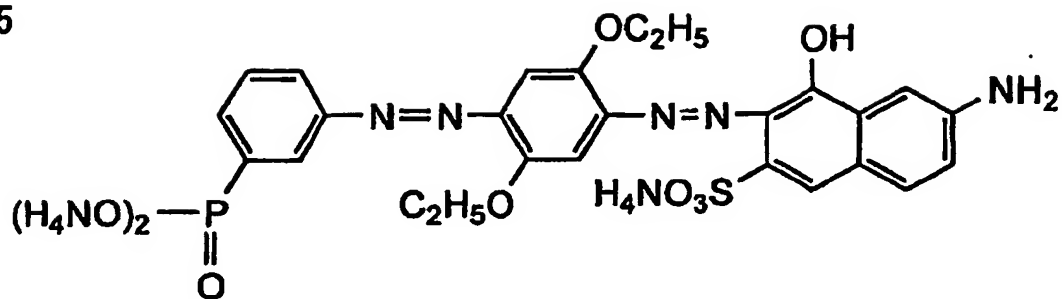
A-3



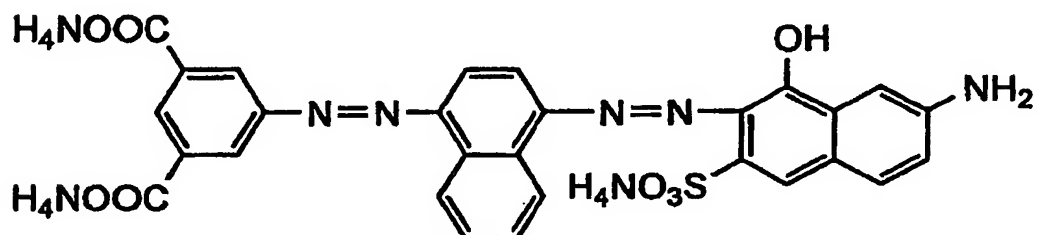
A-4



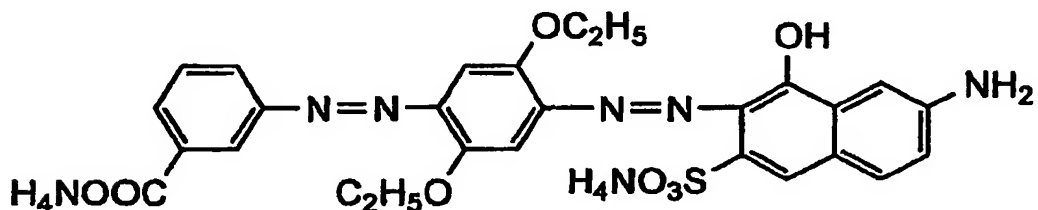
A-5



A-6



A-7



次にインクセット101のライトマゼンタインク（試料101LM）、マゼンタインク（試料101M）について色素種を変更し、粘度をグリセリン、水で表15に従うように変更し、インクセット102-109を作成した。

ここで使用したマゼンタ染料(a-36及びa-38)の酸化電位(E_{ox})は、染料の1mmol/l水溶液を用いた滴下水銀電極法、サイクリックボルタンメトリー法、ならびに回転リングディスク電極法のいずれの測定法においても同じ値を示し、1.0V(vs SCE)以上であった。

表 1 5

インク セット		ライト マゼンタ	マゼンタ	備考
1 0 1	染料 粘度	a-36 6mPa・sec	a-36 6mPa・sec	本発明
1 0 2	染料 粘度	a-36 6mPa・sec	a-36 5mPa・sec	本発明
1 0 3	染料 粘度	a-36 4mPa・sec	a-36 4mPa・sec	本発明
1 0 4	染料 粘度	a-38 10mPa・sec	a-38 6mPa・sec	本発明
1 0 5	染料 粘度	a-38 5mPa・sec	a-38 10mPa・sec	本発明
1 0 6	染料 粘度	a-36 30mPa・sec	a-36 4mPa・sec	参考例
1 0 7	染料 粘度	a-36 30mPa・sec	a-36 30mPa・sec	参考例
1 0 8	染料 粘度	a-36 0.9mPa・sec	a-36 0.9mPa・sec	参考例
1 0 9	染料 粘度	A-1 6mPa・sec	A-1 6mPa・sec	比較例

次にこれらのインクセット 1 0 1-1 0 9 をインクジェットプリンター P M 8 0 0 C (E P S O N 社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙 E X に画像を印刷し、以下の評価を行った。

<吐出安定性 (印字性能)>

吐出安定性①はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A 4 2 0 枚出力し、印字の乱れを評価した。

A : 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B : 印字の乱れのある出力が発生する

C : 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

吐出安定性②はカートリッジを 6 0 ℃にて 2 日放置した後、吐出安定性①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

<乾燥性>

乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

○ : 問題ないレベル、△ : やや悪いレベル、× : 問題レベル

<細線の滲み>

細線の滲み①については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて行った。

○：問題ないレベル、△：やや悪いレベル、×：問題レベル

細線の滲み②については、ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価を行った。

○：問題ないレベル、△：やや悪いレベル、×：問題レベル

<耐水性>

耐水性については得られた画像を10秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを評価した。

○：問題ないレベル、△：やや悪いレベル、×：問題レベル

<細線の滲み>

細線の滲み①については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて行った。

○：問題ないレベル、△：やや悪いレベル、×：問題レベル

<色相>

画像保存性については、マゼンタの濃度段階の異なる一連のカラーパッチ試料（褪色速度定数測定用試料と同じ）を作成し、色純度を含む色相を○、△、×の基準見本と目視比較による評価を行った。

○：問題ないレベル、△：やや悪いレベル、×：問題レベル

<光堅牢性>

光堅牢性は印字直後の画像濃度 C_i を反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し染料残存率（ $100 \times C_f / C_i$ ）を求め評価を行った。染料残存率について反射濃度が1，1.5，2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が85%以上の場合をA、2点が85%未満の場合をB、全ての濃度で85%未満の場合をCとした。

熱堅牢性については、80℃、70%RHの条件下に7日間に試料を保存する前後での濃度を、反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1，1.5，2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

耐オゾン性については、外気を取り入れ80℃に加熱した条件下に7日間試料を

保存する前後での濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1，1.5，2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

得られた結果を表16、表17に示す。

表16

インク セット	印字性能 ①	印字性能 ②	乾燥性	細線の しみ①	細線の しみ②	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	○	○	○
105	A	A	○	○	○	○
106	B	B	△	○	○	○
107	C	C	×	○	○	○
108	C	C	○	△	△	○
109	A	A	○	○	○	○

表17

インク セット	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン 性	備考
101	A	A	A	本発明
102	A	A	A	本発明
103	A	A	A	本発明
104	A	A	A	本発明
105	A	A	A	本発明
106	A	A	A	参考例
107	A	A	A	参考例
108	A	A	A	参考例
109	B	B	C	比較例

粘度を本発明の範囲に調節したインクを用いた場合、優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。また、本発明のインクでは細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。

また、本発明のインク（試料101LM，M～105LM，M）は、色相が優れていることが判っている染料A-1を用いたインク（試料109LM，M）と同等の色相が得られた。

また、実施例 1 においてマゼンタ染料 (a-36) に代えて一般式 (1) で表される他の水溶染料を用いて調製した本発明のインクも、実施例 1 と同様の耐候性、吐出安定性及び色相の効果が得られた。

なお、上記の耐オゾン性評価において、Bランクという評価レベルは前記した褪色速度定数 k_d (h^{-1}) が 2.0 に相当することが判っている。

また、本発明において使用する受像紙を EPSON 社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR101 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

(実施例 2)

実施例 1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター BJ-F850 (CANON 社製) のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙 EX にプリントし、実施例 1 と同様な評価を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。また受像紙が EPSON 社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR101 の場合でも同様の効果が見られた。

(実施例 3)

染料 (a-3) 6 g、ジオクチルスルホコハク酸 6.2 g を高沸点有機溶媒 (s-1) 6 g、高沸点有機溶媒 (s-2) 10 g、及び酢酸エチル 50 ml 中に 70°C にて溶解させた。この溶液に 500 ml の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

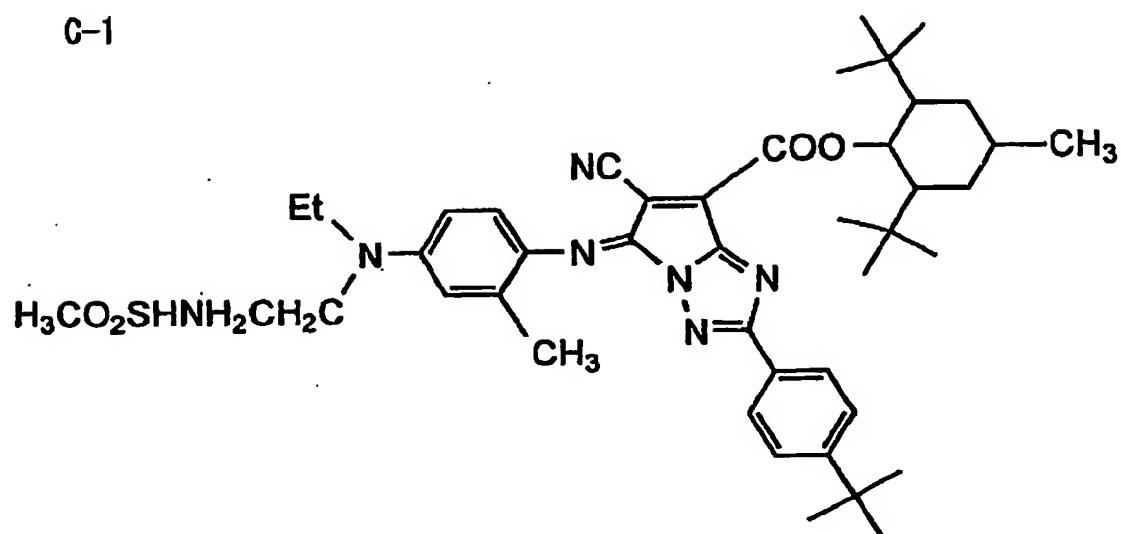
次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC) にて 60 MPa の圧力で 5 回通過させることで微粒子化を行った。更に出来あがった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。

こうして得られた油溶性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール 130 g、グリセリン 64 g、界面活性剤 (w-1) 13 g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を加え、KOH 10 mol/l にて pH=9 に調整し、グリセリン量、水量により粘度を 5 mPa·sec に調整し表 18 に従うライトマゼンタインク (試料 201 LM) を作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒径をマイクロトラック UPA (日機装株式会社) を用いて測定したところ 58 nm であった。

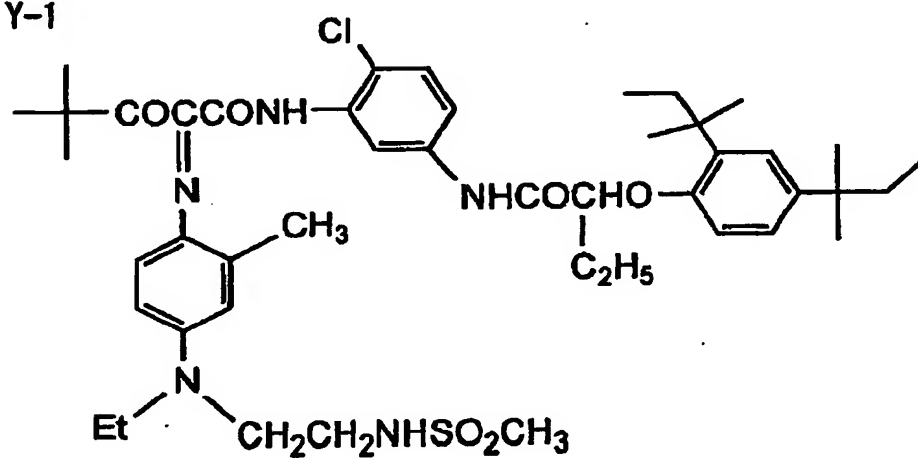
さらに使用する染料種と高沸点有機溶媒を変更し、次ぎの表 18 に示すインクセット 201 のマゼンタインク (試料 201 M)、ライトシアンインク (試料 201 LC)、シアンインク (試料 201 C)、イエローインク (試料 201 Y)、ブラックインク (試料 201 BK) を作製した。

	ライトシアソ	シアソ	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	ブラック
染料(g/l)	C-1 7.0	C-1 35.0	a-3 6.0	a-3 20.0	Y-1 28.0	C-1 19.0 M-1 10.0 Y-1 14.0
高沸点有機溶媒 (g/l)	S-1 6.0 S-2 10.0	25.0 45.0	4.0 6.0	14.0 25.0	20.0 35.0	30.0 53.0
ジメチルスルホニク酸 ナトリウム (g/l)	4.0	30.0	6.2	23.0	35.0	52.0
ジエチレングリコール(g/l)	140	140	130	140	130	120
尿素(g/l)	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
グリセリン(g/l)	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
トリエタノールアミン(g/l)	10	10	10	10	10	10
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
界面活性剤 (w-1) (g/l)	13	13	13	13	13	13
Proxel XL2 (g/l)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
脱イオン水を加え、1リッターとする。						
体積平均粒子径	58nm	65nm	50nm	55nm	60nm	70nm

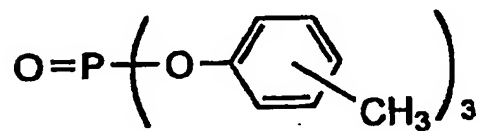
C-1



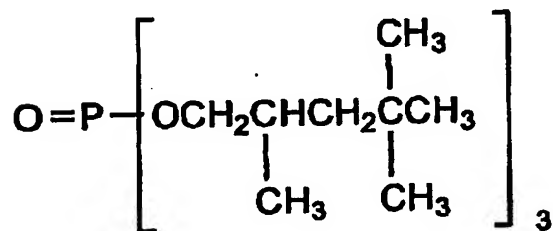
Y-1



S-1



S-2



同様に表 19 に従ってマゼンタインク、ライトマゼンタインクが変更されたインクセット 202～208 を作成した。

本発明の化合物の添加量は全て 2.0 質量%になるようにした。

さらに、染料種を M-1 に変更した以外はインクセット 201 と同処方で比較例のインクセット 209 を作成した。次にこれらのインクセット 201-209 をインクジェットプリンター PM770C (EPSON 社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙 EX に画像を印刷し、実施例 1 と同様な評価を行った。得られた結果を表 19 に示す。

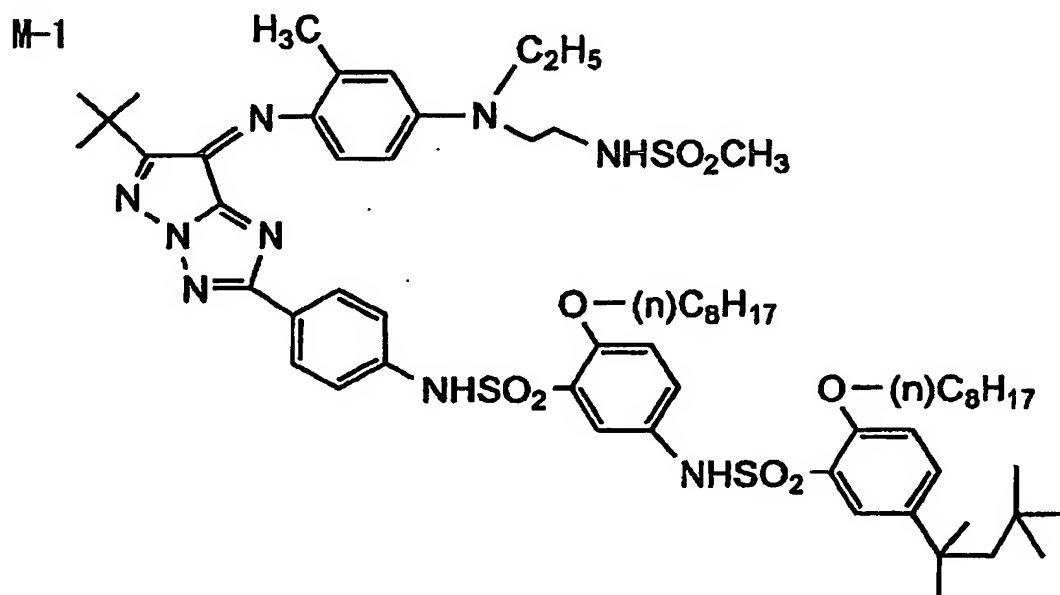


表19

インク セット	染料	粘度 mPa·sec	吐出安 定性①	光堅牢 性	熱堅牢 性	耐オゾン 性	耐水性	細線の 滲み①	細線の 滲み②	備考
201	a-3	5	A	A	A	A	A	○	○	本発明
202	a-3	3	A	A	A	A	A	○	○	本発明
203	a-3	10	A	A	A	A	A	○	○	本発明
204	a-3	4	A	A	A	A	A	○	○	本発明
205	a-26	4	A	A	A	A	A	○	○	本発明
206	a-26	5	A	A	A	A	A	○	○	本発明
207	a-26	30	C	A	A	A	A	○	○	参考例
208	a-26	0.9	C	A	A	A	A	△	△	参考例
209	M-1	5	A	A	A	B	A	○	○	比較例

本発明のインクは吐出安定性、耐候性（光、熱堅牢性及び耐オゾン性）、耐水性のいずれにも優れ、細線の滲みのない記録画像を得ることができることが分かる。

また、本発明のインク（201～208）は、インク（209）と色相の点では同等であったが、インクセット207及び208に示すように、好ましい粘度範囲を外れると吐出性が不安定となり、また低粘度側に好ましい範囲を外れる場合にはさらに細線の滲みも増加する傾向が現れる。

また、実施例3においてマゼンタ染料（a-3）または（a-26）に代えて一般式（1）で表される他の油溶性染料を用いて調製した本発明のインクも、実施例3と同様の耐候性、吐出安定性及び色相の効果が得られた。

（実施例4）

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25 μm のマイクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インクを調製した。

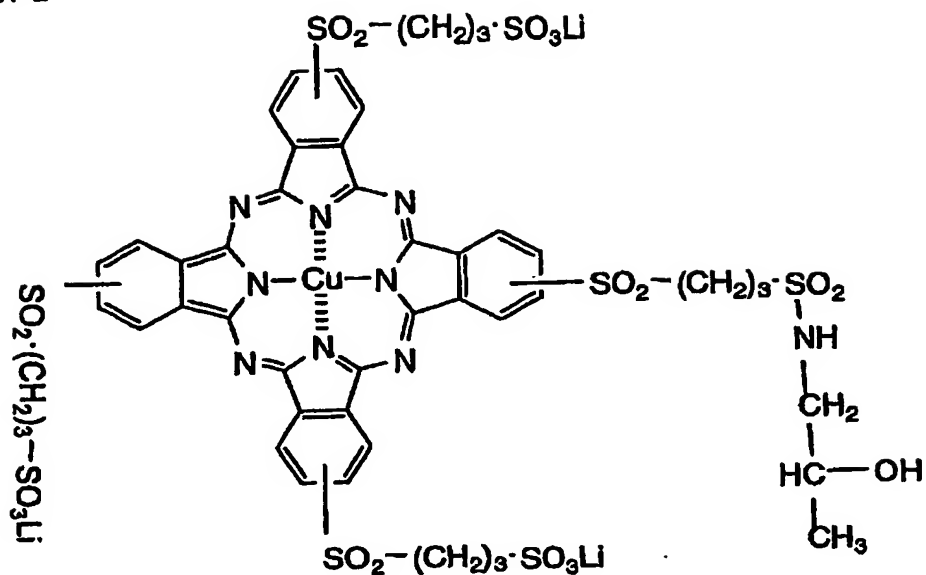
マゼンタ染料（a-36）	10.2 g/L
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130 g/L
グリセリン	130 g/L
ジエチレングリコール	150 g/L
トリエタノールアミン	7.0 g/L
ベンゾトリアゾール	0.07 g/L
PROXEL XL2（2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン）	5.0 g/L
界面活性剤	6.0 g/L

（ポリエチレングリコール（平均エチレンオキシド繰り返し数10）の片末端2-ブチルオクタン酸エステル）

さらに染料種、添加物を変更し、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを調製し、次ぎの表20に示すインクセット301を作成した。

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアソ	シアソ	イエロー	タークイエロー	ブラック
染料	(a-36) 10.2g/l	(a-36) 30.8	A-2 17.5	A-2 68	A-3 14.7 A-4 14.0	A-3 10.3 A-4 9.8 A-2 13.6	A-5 20.0 A-6 39.0 A-7 17.0 A-3 20.0
トリエチレングリ コールモノフチル エーテル	130	140	119	127	130	130	—
ジエチレングリ コールモノフチル エーテル	—	—	—	—	—	—	230
グリセリン	130	160	123	110	150	138	120
ジエチレングリ コール	150	110	164	107	160	144	20
トリイタノールアミ ン	7	7	6.5	10	1	4	18
尿素	37	46	—	—	—	—	—
2-ヒドロキシリ ン	40	—	—	20	—	—	80
PROXEL XLII	5.0	4.5	1.0	4.0	3.0	3.0	4.0
ヘソトリアソ ール	0.07	0.08	0.07	0.09	0.06	0.07	0.08
界面活性剤	6	12	10	10	3	5	5

A-2

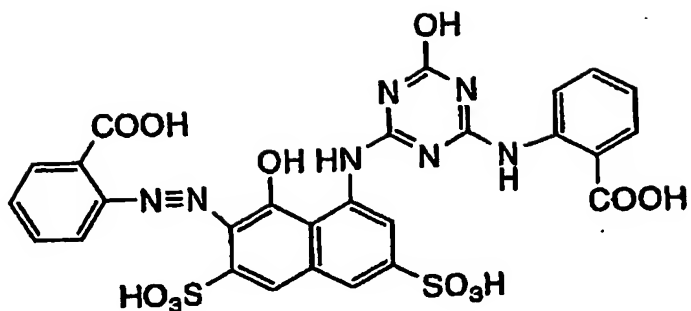


次に、前記インクセット 301 のライトシアンインクとシアンインクについて、本発明の界面活性剤量、有機溶剤種、量を下記の表 15、16 に従うように変更した以外は、同様にして、インクセット 302 ~ 307 を作成した。これらのインクの静的表面張力を自動表面張力計 CBVP-A3 型（協和界面科学株式会社）を用いて測定した。また、動的表面張力を自動動的表面張力計 BP-D3 型（協和界面科学株式会社）を用いて測定した。

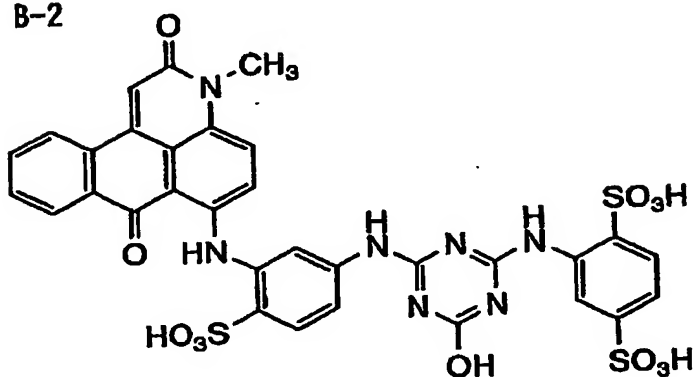
表 2 1

イン セット		ライトマ ゼンタ	マゼン タ	静的表 面張力 ライトマゼ ンタ	動的表 面張力 ライトマゼ ンタ	静的表 面張力 ライトマゼ ンタ	動的表 面張力 ライトマゼ ンタ	備考
301	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコール モノブチルエーテル	a-36 6 150 130 130	a-36 12 110 160 140	33.5mN /m	34.9mN /m	33.9mN /m	34.7mN /m	本発明
302	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコール モノブチルエーテル	a-3 10 30 5 50	a-36 10 35 8 47	33.9	35.9	33.7	34.6	本発明
303	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコール モノブチルエーテル	a-36 10 30 5 —	a-36 10 35 8 —	34.1	36.2	33.3	33.8	本発明
304	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコール モノブチルエーテル	a-36 10 150 130 130	a-36 10 110 130 140	37.8	38.9	38.9	38.9	本発明
305	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコール モノブチルエーテル	a-36 — 30 5 —	a-36 — 35 8 —	52.7	51.9	53.6	52.7	参 考
306	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコール モノブチルエーテル	a-36 10 150 130 130	a-36 10 110 130 140	24.2	24.6	23.7	23.7	参 考
307	染料 界面活性剤 ジエチレングリコール グリセリン トリエチレングリコール モノブチルエーテル	B-1 6 150 130 130	B-2 12 110 160 140	32.3	33.7	32.3	33.1	比 較

B-1



B-2



(インクジェット記録)

次にこれらのインクセット301-307をインクジェットプリンターPM920C(セイコーエプソン株式会社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

吐出安定性、乾燥性、細線の滲み、耐水性、画像保存性について、実施例1に記載の方法で評価を行なった。

得られた結果を表22、表23に示す。

表 2 2

インク セット	吐出安定性 ①	吐出安定性 ②	乾燥性	細線の滲み ①	細線の滲み ①	耐水性
301	A	A	○	○	○	○
302	A	A	○	○	○	○
303	A	A	○	○	○	○
304	A	A	○	△	△	○
305	B	C	○	×	×	○
306	C	C	○	×	×	○
307	A	A	○	○	○	○

表 2 3

インク セット	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン性	備 考
301	A	A	A	本発明
302	A	A	A	本発明
303	A	A	A	本発明
304	A	A	A	本発明
305	A	A	A	参 考
306	A	A	A	参 考
307	C	A	C	比 較

本発明のインクを用いた場合、優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。また、本発明のインクでは細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。

また、実施例 1 においてマゼンタ染料（a-36）に代えて一般式（1）で表される他の水溶染料を用いて調製した本発明のインクも、実施例 1 と同様の耐候性、吐出安定性及び色相の効果が得られた。しかしながら、本発明例ではあっても、動的、静的表面張力が好ましい範囲を外れた試料 305 及び 306 は、吐出性が不安定となりやすく、細線の滲みも増大した。

また、本発明のインク（301～306）は、色相が優れていることが判っている染料 B-1 と B-2 を用いたインク（試料 307）と同等の色相が得られた。

尚、本発明において使用する受像紙を EPSON 社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR101 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

（実施例 5）

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後 1 mol/l の塩酸もしくは水酸化カリウムを用いて p

Hを調整し、平均孔径0.25 μ mのマイクロフィルターで減圧濾過してライトマゼンタ用インクを調製した。

マゼンタ染料 (a-36)	7.5 g/l
ジエチレングリコール	150 g/l
尿素	37 g/l
グリセリン	130 g/l
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130 g/l
トリエタノールアミン	6.9 g/l
ベンゾトリアゾール	0.08 g/l
PROXEL XL2 (2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン)	3.5 g/l
サーフィノールSTG	10 g/l

さらに上記処方でマゼンタ染料 (a-36) を23 gに増量したマゼンタ用インクを調製した。これらのマゼンタインク・ライトマゼンタインクの伝導度を溶剂量 (グリセリン・トリエチレングリコールモノブチルエーテル・ジエチレングリコール) および塩化リチウムを用いて調節したもの (401-406)、エプソン社PM-950Cのマゼンタインク・ライトマゼンタインクの伝導度を調節したもの (407-410) を作製した (表24)。

次にこれらのインク401~410をインクジェットプリンターPM770C (EPSON社製) のカートリッジのマゼンタ・ライトマゼンタ部に詰め、同機にて富士写真フイルム (株) 製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、吐出安定性及び画像堅牢性の評価を行った。

吐出安定性及び画像保存性の評価は、実施例1に記載の方法によって行った。

表 2 4

インク No.	ライトマゼンタ インク伝導度 (S/m)	マゼンタ インク伝導度 (S/m)	光堅牢性	熱堅牢性	オゾン 堅牢性	吐出安 定性
401	0.009	0.009	A	D	A	B
402	0.025	0.026	A	A	A	A
403	0.352	0.552	A	A	A	A
404	0.986	0.946	A	A	A	A
405	1.21	1.01	A	A	A	A
406	11.0	11.3	A	D	A	B
407	0.313	0.422	B	B	C	A
408	0.962	0.946	B	B	C	A
409	1.11	1.23	B	B	C	A
410	10.5	10.9	B	D	C	B

インク伝導度が本発明の好ましい範囲にあるインク（４０２～４０５、４０７～４０９）は、インク（４０１、４０５、４１０）に比べて吐出安定性が優れているが、本発明に係るマゼンタ染料を使用したインク（４０２～４０５）のみが吐出安定性と耐候性（光、熱、およびオゾン堅牢性）のいずれにも優れていることがわかる。すなわち本発明のインクの中でも、インク伝導度を調節する場合は、効果が顕著となり、特に熱堅牢性に大きな影響を与えていることがわかる。同時に、吐出安定性も優れる。

また、本発明のインク（４０２～４０５、４０７～４０９）は、インク（４０７～４１０）と同等の色相が得られた。

また、実施例１においてマゼンタ染料（ $a-36$ ）に代えて一般式（１）で表される他の染料を用いて調製した本発明のインクも、実施例１と同様の耐候性、吐出安定性及び色相の効果が得られた。

（実施例６）

（インク液の調整）

下記の成分に脱イオン水を加え１リッターとした後、３０～４０℃で加熱しながら１時間攪拌溶解した。その後、平均孔径０．２５μmのマイクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液（試料５０１LM）を調製した。

（ライトマゼンタ用インク液の成分）

マゼンタ染料（例示化合物 $a-36$ ）	9.5 g
ジェチレングリコール	47 g
尿素	37 g

グリセリン	198 g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	105 g
2-ピロリドン	40 g
トリエタノールアミン	7 g
ベンゾトリアゾール	0.07 g
PROXEL XL2 (2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン)	

5.0 g

界面活性剤 (w-1)

10 g

染料種と添加剤を変えることにより、マゼンタインク (試料501M)、ライトシアンインク (試料501LC)、シアンインク (試料501C)、イエローインク (試料501Y)、ブラックインク (試料501BK) を調整し、次ぎの表25に示すインクセット501を作成した。

インクの粘度は、振動式VM-100A-L型 (山一電機) にて測定した。また、静的表面張力については、自動表面張力計CBVP-A3型 (協和界面科学株式会社) にて測定した。以上の測定値を用いて上記に記載した方法で25℃に対する10℃の粘度と表面張力の変化率を算出した。

また、インクセット501のマゼンタ及びライトマゼンタについて粘度の温度依存性及び表面張力の温度依存性を示した図をそれぞれ図1及び図2に示す。

	ライトシアン	シアン	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	ダークイエロー	ブラック
染料 (g/l)	A-2 17.5	A-2 68.0	a-36 9.5	a-36 30.2	A-3 14.0 A-4 14.0	A-3 10.0 A-4 10.0 A-2 13.0	A-5 20.0 A-6 39.0 A-7 17.0 A-3 20.0
ジエチレングリ コール(g/l)	167	—	47	76	85	—	20
尿素(g/l)	—	—	37	46	—	147	—
クマリンセリ (g/l)	164	148	198	150	154	127	120
トリエチレングリ コールモノフ エーテル(g/l)	125	132	105	107	130	—	0
ジエチレングリ コールモノフ エーテル(g/l)	—	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロキシ (g/l)	—	20	40	—	—	—	80
界面活性 剤(g/l)	10	10	6	12	3	3	5
トリエタノールア ミン(g/l)	6.5	10	7	7	1	1	18
ヘキサソートリア ゾール(g/l)	0.07	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08	0.08
Proxel XL2(g/l)	1	4.0	5.0	4.5	3	5	4
25℃に対 する10℃ の変化率							
粘度	180	183	190	188	183	188	192
表面張力	107	105	108	105	106	109	108
脱イオン水を加え、1リッターとする。							

次に、上記インクセット501のマゼンタ及びライトマゼンタインクについて、水混和性有機溶剤および界面活性剤の添加量によって、25℃に対する10℃の粘度及び表面張力の変化率を下記の表26に記載されるように変更した以外は、同様

にして、インクセット502～506を作成した。

表26

インク セット	色素		粘度 変化率	静的 表面張力 変化率	備 考
501	ライトマゼンタ マゼンタ	a-36	190	108	本発明
		a-36	188	105	
502	ライトマゼンタ マゼンタ	a-38	175	106	本発明
		a-38	176	105	
503	ライトマゼンタ マゼンタ	a-33	182	107	本発明
		a-33	182	107	
504	ライトマゼンタ マゼンタ	a-36	255	105	参 考
		a-36	260	106	
505	ライトマゼンタ マゼンタ	a-36	255	137	参 考
		a-36	260	138	
506	ライトマゼンタ マゼンタ	A-1	180	107	比 較
		A-1	182	105	

(インクジェット記録)

上記にて製造したインクセット501～506を、インクジェットプリンターP
M920C(セイコーエプソン株式会社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士
写真フィルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷
し、下記の評価を行った。

評価は、吐出安定性(結果の表には印字性能と記す)と画像書き込み用レーザー
とした保存性と色相について、実施例1に記載の方法によって行なった。

得られた結果を表27に示す。

表27

インク セット	印字性能 1	印字性能 2	光 堅牢性	熱 堅牢性	オゾン ガス耐性	色相	備 考
501	A	A	A	A	A	○	本発明
502	A	A	A	A	A	○	本発明
503	A	A	A	A	A	○	本発明
504	A	C	A	A	A	○	参 考
505	B	C	A	A	A	○	参 考
506	A	A	B	B	C	○	比 較

表27に示される結果より、本発明のインク(試料501～505)は、比較試
料506に較べて画像保存性が優れているが、本発明のインクの中でも粘度及び表
面張力の変化率を好ましい範囲に調節する(試料501～503)ことによって、

インクジェット記録に用いたときの吐出安定性（印字性能）をさらに向上させることが出来ることが示された。

また、本発明において使用する受像紙をE P S O N社製P M写真用紙、キャノン社製 P R 1 0 1に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

（実施例 8）

実施例 7 で作製した同じインクを、インクジェットプリンターB J - F 8 5 0（C A N N O N社製）のカートリッジに詰め、同機にてに画像を富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙E Xにプリントし、実施例 7 と同様な評価を行ったところ、実施例 7 と同様な結果が得られた。また受像紙がE P S O N社製P M写真用紙、キャノン社製 P R 1 0 1の場合でも同様の効果が見られた。

（実施例 9）

（インク液の調製）

マゼンタ染料 [a-36] 10.2 gに脱イオン水100 ccを加え、超音波洗浄器（B R A N S O N製2510 J-D T H型、42 kHz 125 W）を用いて音波振動を加えながら染料を10分攪拌溶解した（第1工程）。この染料溶液に下記の成分を加え、さらに脱イオン水を加えて1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌混合した（第2工程）。その後、平均孔径0.25 μmのミクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液（試料701 LM）を調製した。

トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130.0 g
グリセリン	130.0 g
ジエチレングリコール	150.0 g
トリエタノールアミン	7.0 g
尿素	37.0 g
PROXEL XL2（2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン）	5.0 g
ベンゾトリアゾール	0.07 g
界面活性剤	6.0 g

（ポリエチレングリコール（平均エチレンオキシド繰り返し数10）の片末端2-ブチルオクタン酸エステル）

次に、マゼンタ色素 [a-36] 30.8 gに脱イオン水300 ccを加え、

上記超音波洗浄器を用いて音波振動を加えながら染料を10分攪拌溶解した。この染料溶液に下記の成分を加え、さらに脱イオン水を加えて1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌混合した。その後、平均孔径0.25 μ mのマイクロフィルターで減圧濾過しマゼンタ用インク液（試料701M）を調整した。

トリエチレングリコールモノブチルエーテル	140.0 g
グリセリン	160.0 g
ジエチレングリコール	110.0 g
トリエタノールアミン	7.0 g
尿素	46.0 g
PROXEL XL2（2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン）	4.5 g
ベンゾトリアゾール	0.08 g
界面活性剤	12.0 g

（ポリエチレングリコール（平均エチレンオキシド繰り返し数10）の片末端2-ブチルオクタン酸エステル）

（実施例10）

マゼンタ染料に脱イオン水を加え、1時間攪拌溶解する際に音波振動を加えず、染料水溶液に残余の成分を加えて30～40℃で加熱しながら30分間攪拌混合する際に超音波洗浄器を用いて音波振動を加えた以外は、すべて実施例9と同様にし、ライトマゼンタ用インク液（試料801LM）、マゼンタ用インク（試料801M）液を調製した。

（比較用試料1）

マゼンタ染料として（B-1）、ライトマゼンタ染料として（B-2）を使用した以外は、すべて実施例9と同様にし、比較用試料1のライトマゼンタ用インク液と比較用試料1のマゼンタ用インク液を調製した。

（実施例11）

インク液を調製する際に音波振動を一切加えなかった以外は、すべて実施例9と同様にし、実施例11のライトマゼンタ用インク液とマゼンタ用インク液を調製した。

（実施例12）

実施例11と同様にしインク液を調液した後、インク液に超音波洗浄器を用い

て音波振動を1時間加えて、ライトマゼンタ用インク液（試料901LM）、マゼンタ用インク液（試料901M）を調製した。

（インクジェット記録）

上記にて製造した各ライトマゼンタ用インク及びマゼンタ用インク試料を、インクジェットプリンターPM920C（セイコーエプソン株式会社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、吐出安定性、画像保存性について、実施例1に記載の方法によって評価を行った。その結果を表28に示す。

表28

インク	染料	音波振動	吐出安定性	光堅牢性	熱堅牢性	耐オゾン性
実施例9	(a-36)	第1工程で加える。	○	A	A	A
実施例10	(a-36)	第2工程で加える。	○	A	A	A
比較	(B-1)、 (B-2)	第1工程で加える。	○	C	A	C
実施例11	(a-36)	音波振動を加えない。	×	A	A	A
実施例12	(a-36)	インク調液後に加える。	△	A	A	A

表28に示される結果において、実施例9～11と比較試料1及び2との比較から、本発明のインクの中でも製造過程で超音波振動を与える（試料701～901）ことによって、インクジェット記録に用いたときの吐出安定性（印字性能）をさらに向上させることが出来ることが示された。とくにインク調製後よりは調製過程で超音波振動を与える方が効果が大きいことも示された。

（実施例13）

実施例1で用いたマゼンタインク（試料101M）及びライトマゼンタインク（試料101LM）の処方を用いて、インクの製造過程における濾過、脱泡試験を次のように行った。

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのマゼンタインク・ライトマゼンタインクのカートリッジに装填したが、そのインク装填時に、濾過フィルターで濾過する工程、超音波脱泡装置で10分間脱泡操作を行う工程、ならびに工程のクリーン度を下記のように変更して、インク装填を行った。

表 2 9

実験番号	濾過	フィルター径	超音波脱泡	クリーン度*
901	無	—	無	100000
902	有	250nm	無	100000
903	有	250nm	有	100000
904	有	50000nm	有	100000
905	有	50000nm	無	800
906	有	250nm	無	800
907	有	50000nm	有	800
908	有	250nm	有	800
909	有	100nm	有	800
910	有	500nm	有	800

*：クリーン度はダスターカウンターの測定値

上記マゼンタ及びライトマゼンタ以外の各色のインクはPM-950CのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cに装填したまま、マゼンタの単色画像を印字させた。受像シートは富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、画像堅牢性の評価を行った。

これらのインクを用いて、実施例1に記載の試験方法によって下記の吐出安定性評価を行った。

得られた結果を表30に示す。

表 3 0

実験番号	吐出安定性
901	C
902	B
903	B
904	C
905	B
906	B
907	B
908	A
909	A
910	A

表の結果から、環境のクリーン度が低い実験番号901～904では、クリーン度の影響が支配的であるが、管理された環境下の試験（実験番号905～910）においては本発明のインクセットを使用した本発明例の中でも、1000μm以下（とくに100～500μm）の径のフィルターを使用して濾過し、かつ脱泡も行った実験番号908～910でのみ、吐出性でAの評価が得られ、脱泡を行わなか

った実験番号 905～907 と安定性に明らかな差が認められた。このことから、本発明の効果はフィルター径を選択した濾過と脱泡とを行うことによって効果が増大することが明らかである。

産業上の利用可能性

本発明によれば、マゼンタインクとしての色相が確保され、耐候性に優れ、吐出安定性が高く、耐水性や画質面での欠点がなく、しかも取り扱い性・臭気・安全性等の点でも実用特性を備えたインクジェット記録用インクセットを提供することができる。

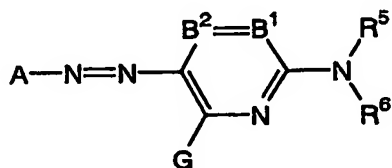
請求の範囲

1. 水性媒体中にアゾ染料から選択されるマゼンタ染料を溶解または分散してなるインクジェット記録用インクであって、該マゼンタ染料が該水性媒体中において500～580 nmの分光領域に吸収極大を有し、かつ1.0 V (vs SCE) よりも貴の酸化電位を有する染料であることを特徴とするインクジェット記録用インク。
2. 前記アゾ染料が、一般式（複素環A）-N=N-（複素環B）で表される発色団を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインクジェット記録用インク。

ただし、上記一般式中の複素環Aと複素環Bは同一の構造であってもよい。

3. 前記アゾ染料のアゾ基が、少なくともその一方に芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として直結させたアゾ染料であることを特徴とする請求の範囲第1又は2項に記載のインクジェット記録用インク。
4. 前記アゾ染料が、芳香族環アミノ基または複素環アミノ基含有構造を助色団として有するアゾ染料であることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
5. 前記アゾ染料が、立体構造を有するアゾ染料であることを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。
6. 前記アゾ染料が、下記一般式（1）で表される染料であることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

一般式（1）



一般式（1）において、Aは5員複素環基を表す。

B¹およびB²は各々=C R¹-、-C R²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R¹-または-C R²=を表す。R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

G、R¹およびR²は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成しても良い。

7. 記録画像の対オゾン褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hr}^{-1}]$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

8. インクの粘度が25℃において1～20 mPa・secの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1～7項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

9. インクの静的表面張力が25℃において25～50 mN/mの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1～8項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

10. インクの伝導度が0.01～10 S/mの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1～9項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

11. 25℃に対する10℃のインクの粘度及び表面張力の変化率がそれぞれ250%以下及び130%以下であることを特徴とする請求の範囲第1～10項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

12. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料に対する明視距離での目視検知可能のにじみがないことを特徴とする請求の範囲第1～11項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

13. ゼラチン含有硬化層を画像記録層とする受像材料に対する明視距離での目視検知可能のにじみがないことを特徴とする請求の範囲第1～12項のいずれかに記

載のインクジェット記録用インク。

14. 請求の範囲第1～13項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクインクの製造において、請求の範囲第1～6項のいずれかに記載のアゾ染料を超音波攪拌によって水性媒体中に溶解又は分散させる工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

15. 請求の範囲第1～13項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクインクの製造において、請求の範囲第1～6項のいずれかに記載のアゾ染料を溶解又は分散させた水性媒体を、有効径が1 μ m以下のフィルターを用いて濾過し、続いて脱泡する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

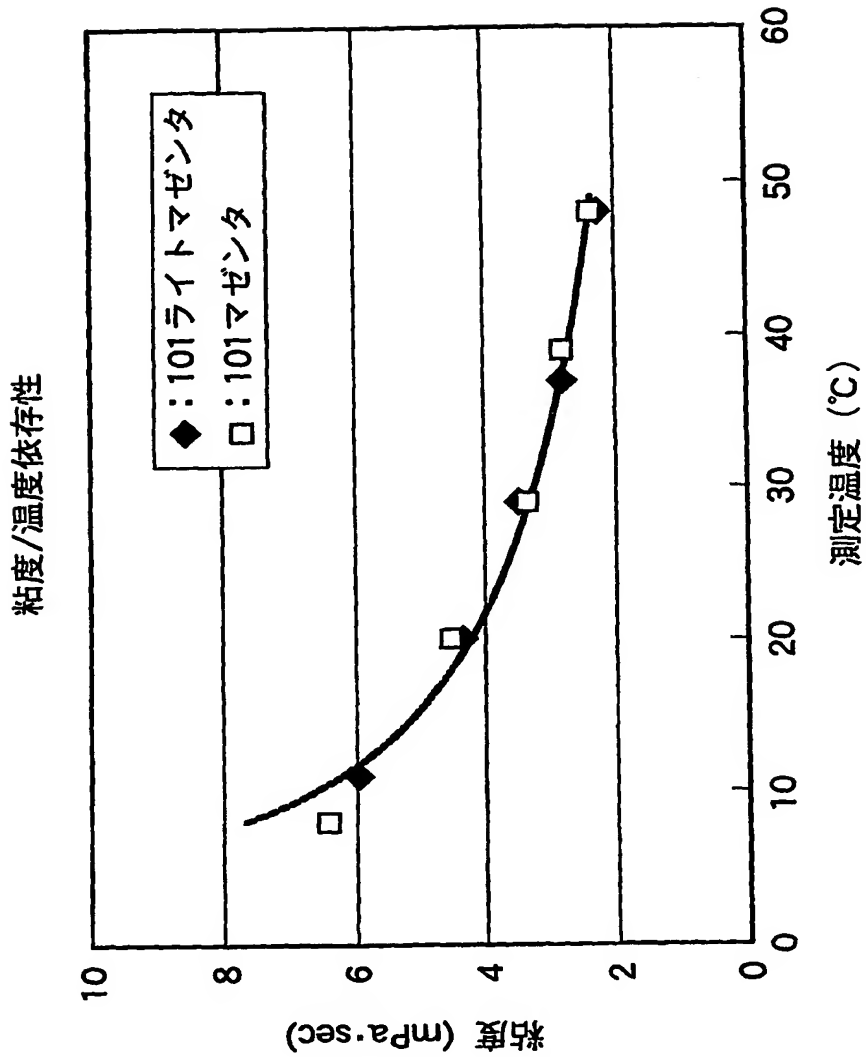
16. 請求の範囲第1～13項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

17. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に、請求の範囲第1～13項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像を記録することを特徴とする請求の範囲第16項に記載のインクジェット記録方法。

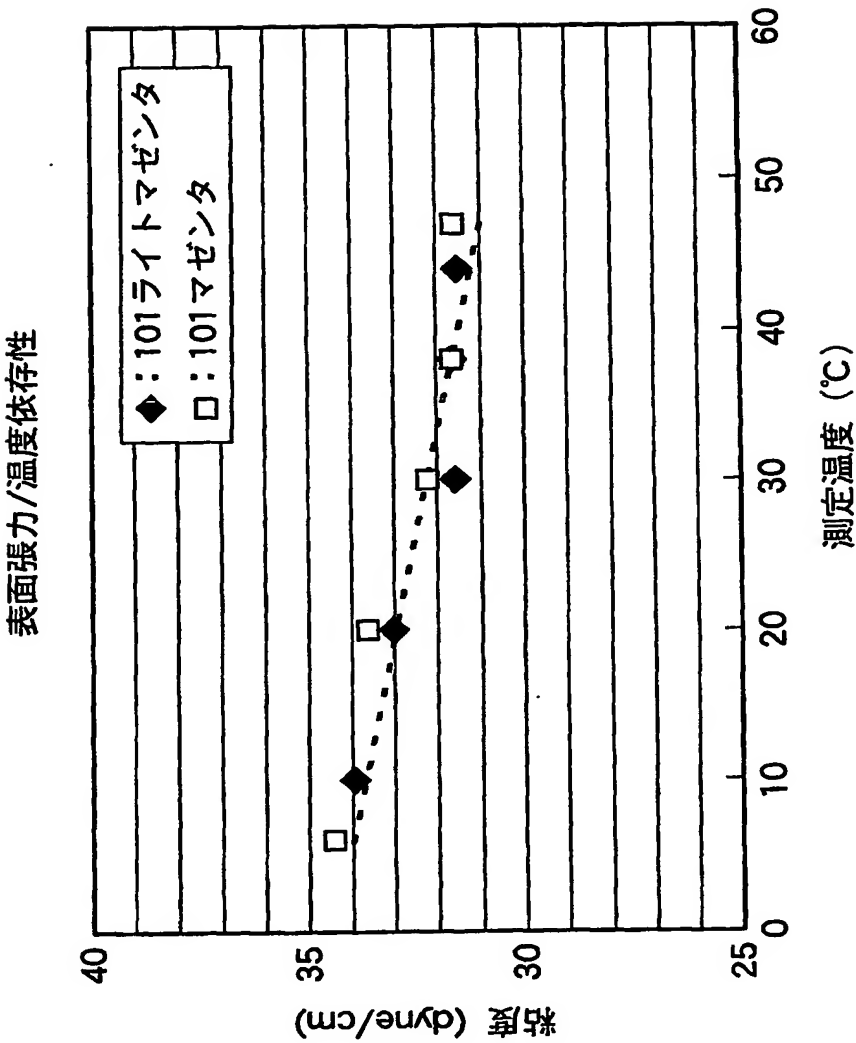
18. 受像層が、白色無機顔料粒子と、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、でんぷん、カチオン化でんぷん、ゼラチン、カルボキシアルキルセルロース、カゼイン及びポリビニルピロリドンから選ばれる少なくとも1種の水性バインダーとを含有する受像層であることを特徴とする請求の範囲第17項に記載のインクジェット記録方法。

19. 受像層が、さらにポリ塩化アルミニウム、クロム化合物及びアゾ染料媒染性基含有ポリマーから選択される媒染剤を含んでいることを特徴とする請求の範囲第18項に記載のインクジェット記録方法。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 20161 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 10 December, 1980 (10.12.80), Claims; examples & JP 55-161856 A	1-9
A	WO 96/34916 A2 (ZENECA LTD.), 07 November, 1996 (07.11.96), Claims; examples & JP 11-504958 A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2003 (10.03.03)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2003 (25.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

[Subject of search concerning claims 1 to 19]

As "a magenta dye having an absorption peak in the spectral region of from 500 to 580 nm and an oxidation potential nobler than 1.0V (vsSCE)", nothing but a magenta dye represented by the general formula (1) as set forth in claim 6 wherein A is a pyrazole ring having benzothiazole, t-butyl and cyano groups and G is an amino group is specifically supported by the description. No other magenta dyes are specifically disclosed or supported.

Accordingly, inks for inkjet printing using magenta dyes other than the one specifically disclosed in the description are not considered as being fully supported by the description. Thus, no meaningful international search can be made thereon.

Such being the case, the ink for inkjet printing using the magenta dye represented by the general formula (1) wherein A is a pyrazole ring having benzothiazole, t-butyl and cyano groups and G is an amino group alone is regarded as the subject of the search, from among those as set forth in the above claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)
 WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 20161 A2 (EASTMAN KODAK COMP ANY) 1980. 12. 10, Claims, Examples & JP 55-161856 A	1-19
A	WO96/34916 A2 (ZENECA LIMITED) 1996. 11. 07, Claims, Examples & JP 11-504958 A	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之



4V

3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

【請求の範囲1-19の調査対象について】

「500～580nmの分光領域に極大吸収を有し、かつ1.0V (vs SCE) よりも貴の酸化電位を有するマゼンタ染料」として、明細書で具体的に裏付けられているのは、請求項6記載の一般式(1)において、Aがベンゾチアゾール、t-ブチル、シアノ基が結合したピラゾール環であり、Gがアミノ基であるマゼンタ染料のみであって、その他のマゼンタ染料については、具体的な開示はなく、何ら裏付けされているものではない。

したがって、具体的に開示されているマゼンタ染料以外を用いたインクジェット記録用インクについては、明細書により十分な裏付けがされていると認めることはできず、有意義な国際調査をすることができない。

よって、上記請求の範囲のうち、Aがベンゾチアゾール、t-ブチル、シアノ基が結合したピラゾール環であり、Gがアミノ基である一般式(1)のマゼンタ染料を用いたインクジェット記録用インクのみを調査対象とした。